

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/074459 A1

(51) 国際特許分類: C07C 45/26 // B01J 31/24

(JP). 田中正人 (TANAKA, Masato) [JP/JP]; 〒194-0004 東京都町田市鶴間1434-2 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02650

(74) 代理人: 池浦敏明 (IKEURA, Toshiaki); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号第一西脇ビル113号 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年3月6日 (06.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-060970 2002年3月6日 (06.03.2002) JP
特願2002-256129 2002年8月30日 (30.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水島 英一郎 (MIZUSHIMA, Eiichiro) [JP/JP]; 〒305-0061 茨城県つくば市稲荷前19-8 スプリーム成城 C-103 Ibaraki (JP). 林 輝幸 (HAYASHI, Teruyuki) [JP/JP]; 〒271-0092 千葉県松戸市松戸159-1-2-502 Chiba (JP). 佐藤 一彦 (SATO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒305-0044 茨城県つくば市並木2-306-206 Ibaraki

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CARBONYL COMPOUND

(54) 発明の名称: カルボニル化合物の製造方法

(57) Abstract: A process for industrially advantageously producing a carbonyl compound by causing the hydration of the corresponding alkyne compound to proceed efficiently from the standpoints of rotational speed of a catalyst, yield, and rate. The process for carbonyl compound production is characterized by reacting an alkyne compound with water in an organic solvent in the presence of a gold catalyst comprising an organogold complex compound and of an acid.

(57) 要約: アルキン化合物の水和反応を、触媒回転数・収率・速度の面で効率的に進行させ、対応するカルボニル化合物を工業的に有利に製造する方法である。有機溶媒中において、有機金錯体化合物からなる金触媒及び酸の存在下、アルキン化合物に水を反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法を提供する。

WO 03/074459 A1

明 細 書

カルボニル化合物の製造方法

技術分野

本発明は、カルボニル化合物を製造する方法に関するものである。

有機カルボニル化合物は、各種溶剤、耐光性・耐薬品性に優れたケトン樹脂、合成樹脂製造におけるラジカル重合開始剤（ケトンパーオキサイド）の原料等、工業的利用価値の高い化合物である。また、医薬、農薬のような各種化合物の製造原料又は合成中間体としても広く利用されており、カルボニル化合物は極めて有用な化合物群である。

背景技術

従来、カルボニル化合物は、縮合反応、アルコールや炭化水素の酸化等による方法で製造されている。酸の存在下にアルキン（アセチレン化合物）を水和する方法も知られているが、この方法の場合、エーテル、チオエーテル、アミノ基等の電子供与性置換基によって活性化されたアルキン以外では反応性の面で実的に好ましい成績が得られない（J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th ed., pp. 762-763）。

また、酸触媒水溶液中で硝酸水銀や酢酸水銀などの水銀触媒を併用する方法も知られており、この方法は、酸触媒のみの場合に比べより広範囲のアルキンに適用できる（P. F. Hudrlik and A. M. Hudrlik, The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Vol. 1, S. Patai, ed., 1978, pp. 240-243; G. W. Stacy and R. A. Mikulec, Organic Syntheses, 1963, Collect. Vol. 4, p. 13）。しかし、この方法の場合、環境汚染性のため使用を回避すべき水銀触媒を必要とするのみならず、その使用量も基質に対し5～10mol%と多量を要し、しかも、収率面でも十分に高いとはいえず、アルキンの水和反応によりカルボニル化合物を有効に製造する方法とはいえない。また、酸触媒のみを用いる方法

及び酸触媒と水銀触媒を併用する方法のいずれの場合にも、反応性が低いことから原料のアルキンに対して多量の酸を必要とする点でも、工業的に有利な方法とは考えられない。

環境汚染物質である水銀の使用を回避する方法として、金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、白金などの遷移金属を含む触媒を用いる方法も知られている。しかし、これらの方法は、触媒効率、反応収率が十分に高いとはいえず、アルキンの水和反応によりカルボニル化合物を有効に製造する手段とはいえない。例えば、3価の金を含む触媒とするアルキンの水和反応は、Y. Fukuda and K. Utimoto, J. Org. Chem., 56, 1991, 3729 に開示されているが触媒効率が、非常に低く（触媒回転数50回程度）、J. H. Teles and M. Schulz (BASF AG), WO-A1 9721648, 1997に開示された1価の金を触媒に用いる方法では反応収率が非常に低い（10%未満）。これら遷移金属を含む触媒を用いる方法の触媒効率及び／又は反応収率を改善すべくロジウムやルテニウム触媒による反応を共触媒としての酸の存在下に実施するところも検討されているが、反応性が低いうえ、多量の塩酸を必要とするため工業的に有利な方法とは考えられない（B. R. James and G. L. Rempel, J. Am. Chem. Soc., 91, 1969, 863; J. Harpern, B. R. James and A. L. W. Kemp, J. Am. Chem. Soc., 88, 1966, 5142）。即ち、アルキンの水和反応において遷移金属触媒に酸をも加えて実施する方法も、従来は好ましい効果を発揮しないと考えられており、アルキンの水和反応によるカルボニル化合物の製造を高い触媒効率と反応収率で達成する方法が求められていた。

本発明は、アルキン化合物の水和反応を、触媒回転数・収率・速度の面で効率的に進行させ、対応するカルボニル化合物を工業的に有利に製造する方法を提供することをその課題とする。

発明の開示

本発明者らは、前記課題を解決すべくアルキン化合物の水和反応について鋭意

検討した結果、本発明をなすに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示すカルボニル化合物の製造方法が提供される。

(1) 有機溶媒中において、有機金錯体化合物からなる金触媒及び酸の存在下、アルキン化合物に水を反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

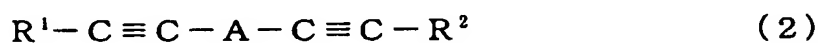
(2) 該アルキン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す)

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする前記 (1) に記載のカルボニル化合物の製造方法。

(3) 該アルキン化合物が、下記一般式 (2)



(式中、A は 2 価有機基を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す)

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする前記 (1) に記載のカルボニル化合物の製造方法。

(4) 該金触媒が、下記一般式 (3)



(式中 R^3 、 R^4 及び R^5 は、有機基又は有機オキシ基を示し、 R^6 は有機基を示す)

で表されるホスフィン金錯体化合物であることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の方法。

(5) 該有機溶媒がアルコールからなることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の方法。

(6) 該反応を配位性添加剤の存在下で行うことを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の方法。

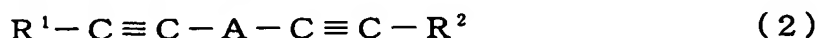
(7) 該配位性添加剤が、一酸化炭素であることを特徴とする前記(6)に記載の方法。

(8) 該配位性添加剤が、ホスファイト、ホスホナイト又はホスフィナイトであることを特徴とする前記(6)に記載の方法。

発明を実施するための最良の形態

本発明における反応原料としては、広範囲のアルキン化合物(アセチレン化合物)を用いることができる。本発明で用いるアルキン化合物には、1つのアルキニル基を有するアルキン化合物の他、アルキニル基を複数(2～4、好ましくは2～3)有するアルキン化合物が包含される。

本発明においては、アルキン化合物としては、下記一般式(1)及び(2)で表されるアルキン化合物が有利に用いられる。



前記式中、 R^1 及び R^2 は有機基であることができるが、この有機基には、炭素数1～20の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基の他、環構成元素数が5～20の複素環基が包含される。

脂肪族基には、鎖状及び環状のものが包含され、さらに、飽和及び不飽和のものが包含される。鎖状脂肪族基には、アルキル基及びアルケニル基が包含される。環状脂肪族基には、シクロアルキル基及びシクロアルケニル基が包含される。

アルキル基において、その主鎖を構成する炭素数は、好ましくは1～10、より好ましくは1～6である。

アルケニル基において、その主鎖を構成する炭素数は、好ましくは2～10、好ましくは2～6である。シクロアルキル基及びシクロアルケニル基において、その環数は1つ又は複数(2～4、好ましくは2～3)であることができる。そ

の分子中に含まれる全炭素環を構成する炭素数は3～20、好ましくは5～13である。

前記芳香族基には、単環のもの及び多環のものが包含され、多環のものには、縮合多環のもの及び鎖状多環のものが包含される。より具体的には、芳香族基には、アリール基及びアラルキル基が包含される。

アリール基は、単環または多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる全炭素環を構成する炭素数は6～20、好ましくは6～16である。

アラルキル基は、単環または多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる全炭素環を構成する炭素数は7～20、好ましくは7～17である。

複素環基には、脂肪族複素環基及び芳香族複素環基が包含される。複素環基を構成する環構成元素には、1つ又は複数のヘテロ元素（酸素、窒素、イオウ、セレン等）が包含される。

複素環基は、単環又は多環構造のものであることができ、その分子中に含まれる全複素環を構成する元素数は5～20、好ましくは5～13である。

芳香族複素環基としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、キノキサリン環、プリン環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトセレナゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、キノキサリン環、プリン環、アクリジン環、フェナントロリン環等の芳香族複素環由来のものを挙げることができる。

脂肪族複素環基としては、ピラゾリン環、ピラリジン環、ピペリジン環、インドリン環、モルホリン環、ピラン環、イミダゾリジン環、チアゾリン環、イミダゾリン環、オキサゾリン環等の脂肪族複素環由来のものを挙げるができる。

前記有機基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ビニル、プロペニル、ブチニル、ヘキセニル、オクテニル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロオクチル、シクロヘキセニル、シクロオクチニル、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチルの他、前記した各種複素環由来の複素環基が挙げられる。

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機オキシ基であることができるが、この有機オキシ基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機オキシ基としては、アルコキシ基及びアリーロキシ基を挙げることができる。

前記アルコキシ基において、そのアルキル基には、鎖状及び環状のアルキル基が包含される。鎖状構造のアルキル基の場合、その鎖状アルキル基の主鎖を構成する炭素数は、1～10、好ましくは1～6である。また環状アルキル基の場合、その環状アルキル基は単環または多環であることができ、炭素環を構成する炭素数は3～20、好ましくは3～13である。

前記アリーロキシ基において、そのアリール基は単環または多環であることができ、その炭素環を構成する炭素数は6～19、好ましくは6～16である。

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機オキシカルボニル基であることができるが、この有機オキシカルボニル基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機オキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基及びアリーロキシカルボニル基を挙げることができる。この場合、アルコキシカルボニル基におけるアルキル基及びアリーロキシカルボニル基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機カルボニル基であることができるが、この有機カルボニル基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機カルボニル基としては、アルキルカルボニル基及びアリールカルボニル基を挙げることができる。この場合、アルキルカルボニル基におけるアルキル基及びアリールカルボニル基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機カルボニルオキシ基であることができるが、この有機カルボニルオキシ基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機カルボニルオキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ基及びアリールカルボニルオキシ

シ基を挙げることができる。この場合、アルキルカルボニルオキシ基におけるアルキル基及びアリールカルボニルオキシ基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 は有機チオ基であることができるが、この有機チオ基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい有機チオ基としては、アルキルチオ基及びアリールチオ基を挙げることができる。この場合、アルキルチオ基におけるアルキル基及びアリールチオ基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

一般式(1)及び(2)において、 R^1 、 R^2 はシリル基の水素原子の少なくとも1つが有機基で置換された置換シリル基であることができる。この置換シリル基において、その有機基の種類及びその具体例としては、前記したものを示すことができる。好ましい置換シリル基は、アルキル置換シリル基及びアリール置換シリル基である。この場合、アルキル置換シリル基におけるアルキル基及びアリール置換シリル基におけるアリール基としては、前記アルコキシ基及びアリーロキシ基に関して示したものを挙げることができる。

前記一般式(2)において、Aは2価有機基を示す。この場合の2価有機基としては、前記一般式(1)に関して示した各種有機基から、水素原子を1つ除いたものを挙げることができる。好ましい2価有機基は、アルキレン基及びアリーレン基である。

前記 R^1 及び R^2 を構成する有機基及びAは構成する有機基は、いずれも、反応に悪影響を与えない置換基を有していてもよい。このような置換基には、前記した如き各種の炭化水素基の他、ハロゲン原子や、水酸基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アミノ基、ホルミル基、シリル基、カルボニル基、エステル基等が包含される。

前記 R^1 及び R^2 の例を挙げれば、水素原子、メチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、チエニル基、ベンジル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基、メトキシ基、フェノキシ基、トリメチルシリル基、アセチル基、カルボキシル基、メチルエステル基等が挙げられる。

本発明の製造方法に好適なアルキン为例示すれば、無置換アセチレン、ブチン、ヘキシン、オクチン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン、エチニルチオフェン、シクロヘキセニルアセチレン、プロパルギルアルコール、メチルプロパルギルエーテル、トリメチルシリルアセチレン、3-ヘキシン-2-オン、プロピオール酸、プロピオール酸メチル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ジエチニルベンゼン、1, 5-ヘキサジイン、1, 8-ノナジイン等、分子内にアセチレン結合を二つ以上含むアルキン化合物も好適に用いることが出来る。

本反応において用いられる水の使用量には特に制限はないが、一般には、1つのアセチレン結合に対して少なくとも1当量使用する。好ましい使用量は1～500当量である。

本発明においてアルキン化合物に対する水和反応に用いる金触媒としては、有機金錯体化合物が使用されるが、本発明の場合、特に、下記一般式(3)で表されるホスフィン金錯体化合物の使用が有利である。



前記式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は有機基及び有機オキシ基を示す。 R^6 は有機基を示す。これらの有機基については、前記一般式(1)及び(2)に関して示した各種の有機基及び有機オキシ基を挙げることができる。

本発明で用いる好ましい有機基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等である。好ましい有機オキシ基は、アルコキシ基及びアリーロキシ基であり、それらの具体例としては、前記した各種のものを挙げることができる。

前記 R^3 、 R^4 及び R^5 の具体例としてはメチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、フェノキシ基等が、前記 R^6 の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、トリフルオロメチル基、シクロヘキシル基、エチニル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。

前記ホスフィン金化合物の具体例としては、例えば、メチル（トリフェニルホスフィン）金、エチル（トリフェニルホスフィン）金、プロピル（トリフェニルホスフィン）金、トリフルオロメチル（トリフェニルホスフィン）金、ホルミルメチル（トリフェニルホスフィン）金、アセチルメチル（トリフェニルホスフィン）金、ペンタフルオロフェニル（トリフェニルホスフィン）金、フェニルアセチリド（トリフェニルホスフィン）金、メチル（トリメチルホスフィン）金、メチル（トリエチルホスフィン）金、メチル（ジメチルフェニルホスフィン）金、メチル（ジフェニルメチルホスフィン）金、メチル（トリメチルホスファイト）金等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明では、有機金錯体化合物としては、前記有機ホスフィン金錯体化合物の他、クロロカルボニル金（I）、ジメチル（アセチルアセトナート）金（III）、クロロ（トリフェニルホスフィン）金、クロロ（シクロヘキシルイソシアニド）金、クロロ（シクロオクテン）金、ジメチル金酸リチウム、テトラメチル金酸リチウム、トリメチル金、トリメチル（トリフェニルホスフィン）金、ジクロロテトラメチル二金、ジブromoテトラメチル二金等を用いることができる。

本発明で用いる金触媒の使用量は、アルキン化合物の水和反応を促進させるのに十分な量、いわゆる触媒量でよく、一般的には、1つのアセチレン結合に対して、金属状態の金換算で、5モル%以下で十分であり、通常、0.0001～2モル%の割合で用いられる。

本発明で用いる金触媒の使用量は、アルキン化合物の水和反応を促進させるのに十分な量、いわゆる触媒量でよく、一般的には、1つのアセチレン結合に対して、金属状態の金換算で、5モル%以下で十分であり、通常、0.0001～2モル%の割合で用いられる。

本発明においては、金触媒以外に、共触媒としての酸を用いる。共触媒の酸としては、従来公知の各種の無機酸及び有機酸が用いられる。本発明の製造方法に好適な酸を例示すれば、硫酸、硝酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸、過塩素酸、フルオロホウ酸、フルオロりん酸、12タングスト（VI）りん酸・水和物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの触媒の使用量は、大過剰であっても良いが、一般的にはいわゆる触媒量でよく、ア

ルキン化合物に対して1～50モル%の割合で用いられる。また、ナフィオンのような高分子スルホン酸を用いることも有利な態様である。

本発明の反応は空気下において実施することができるが、窒素やアルゴン、メタンなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。本発明では、配位性添加剤としての一酸化炭素の添加により、さらに反応を促進することができる。本発明の反応における添加剤の一酸化炭素は、不活性ガスの代わりとして用いることもできるし、混合ガスとして使用してもよい。一酸化炭素の圧力には特に制限はないが通常、0.01ないし100 kg/cm²の範囲から選ばれる。

本発明の反応をホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト添加剤の存在下を実施するのも好ましい態様である。

ホスファイトとしては、下記一般式(5)で表されるものを用いることができる。



前記式中、R⁷～R⁹は、有機基の中から選ばれる。有機基の種類及び具体例としては、前記した各種のものが挙げられるが、好ましいものは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の中から選ばれる。具体例としては、前記したものと同様のものを用いることができる。

ホスホナイトとしては、下記一般式(6)で表されるものを用いることができる。



前記式中、 $R^7 \sim R^9$ は、前記一般式(5)で示したものと同義である。

ホスフィナイトとしては、下記一般式(7)で表されるものを用いることができる。



前記式中、 $R^7 \sim R^9$ は、前記一般式(5)で示したものと同義である。

本発明の製造方法に好適なホスファイトを例示すれば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ-オルト-トリルホスファイト、メチルジフェニルホスファイト、トリメチロールプロパンホスファイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明の製造方法に好適なホスホナイトを例示すれば、ジメチルフェニルホスホナイト、ジイソプロピルフェニルホスホナイト、ジフェニルフェニルホスホナイト、ジイソプロピルシクロヘキシルホスホナイト、ジメチルブチルホスホナイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

本発明の製造方法に好適なホスフィナイトを例示すれば、メチルジフェニルホスフィナイト、エチルジフェニルホスフィナイト、フェニルジフェニルホスフィナイト、p-メトキシフェニルジフェニルホスフィナイト、メチルジイソプロピルホスフィナイト等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

これらのホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイト添加剤の使用量に特に制限はないが、一般には金触媒に対して少なくとも1当量使用するのが有利である。

本発明の反応は、有機溶媒中で行われる。このような有機溶媒としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、イオン性有機液体の他、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド等の極性有機溶媒が用いられる。

前記アルコール系溶媒には、炭素数1～8、好ましくは1～6のアルコール、好ましくはメチルアルコール、プロピルアルコール及びブチルアルコール等が挙げられる。

前記エーテル系溶媒には、炭素数2～8、好ましくは3～6のエーテル、好ましくはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。

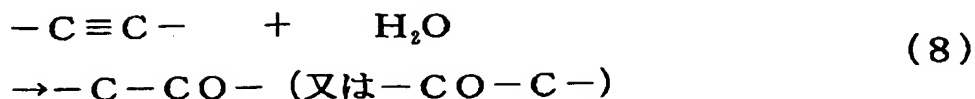
前記イオン性有機液体には、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート等の有機ボレート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート等の有機ホスフェート、4-メチル-N-ブチルピリジニウムヘキサフルオロホスフェート等の有機ホスフェート、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、硫酸水素メチルトリオクチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

有機溶媒としては、触媒及び反応原料を均一にして高い触媒活性を達成する目的から、本発明の場合、メタノールなどのアルコール系の溶媒が特に優れている。反応温度はあまりに低温では反応は有利な速度で進行せず、あまりに高温では触媒が分解するので、一般的には室温ないし200℃の範囲から選ばれ、好ましくは室温ないし150℃の範囲で実施される。溶媒の使用割合は、原料アルキン化合物100重量部当り、30～10000重量部、好ましくは50～1000重量部である。

本発明で反応原料として用いる水はアルキン化合物中に含まれるアルキニル結合1モル当り、1～1000モル、好ましくは1～500モルの割合である。酸の使用量は、アルキニル基1モル当り、0.001～10モル、好ましくは0.01～0.5モルの割合である。

本発明においては、触媒としての有機金属錯体化合物とともに、有機溶媒を用いるが、この場合、有機溶媒は、触媒の活性及び安定性を著しく向上させ、目的物の収率を高める触媒的效果を示す。

本発明によれば、アルキン化合物から、カルボニル化合物を製造することができる。このカルボニル化合物は、原料であるアルキン化合物中に含まれる3重結合に含まれる炭素原子がカルボニル化される。その反応式を示すと以下の通りである。



実施例

本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1～4

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol) を表 1 に示した溶媒 1 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g の 1-オクチン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率を表 1 にまとめた。

表 1

実施例	溶媒	2-オクタノン収率 (%)
1	メタノール	95
2	2-プロパノール	71
3	アセトニトリル	53
4	ジオキサン	56

実施例 5

溶媒として 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートを用いて行う以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 89% の収率で得られた。

実施例 6

0.01 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.02 mmol) を使用した以外は実施例 5 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 96% の収率で得られた。

実施例 7

0.01 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.02 mmol) を使用し、溶媒としてメチルトリオクチルアンモニウムクロライドを用い、12 時間

反応を行った以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 37% の収率で得られた。

実施例 8

0.02 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.04 mmol) を使用し、溶媒として硫酸水素メチルトリオクチルアンモニウムを用い、5 時間反応を行った以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 75% の収率で得られた。

比較例 1

濃硫酸を使用せずに行う以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、反応は全く進行しなかった。

比較例 2

メチル (トリフェニルホスフィン) 金を使用せずに行う以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、反応は全く進行しなかった。

比較例 3

有機溶媒を用いない以外は実施例 1 と同様にして反応を行った。この場合にも、反応は実質的に進行しなかった。

実施例 9

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) 、0.22 g の 1-オクチン (2 mmol) を使用した以外は実施例 1 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 80% (触媒回転数 800 回) の収率で得られた。

実施例 10

反応温度 40℃ で 9 時間反応を行った以外は実施例 9 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 75% (触媒回転数 750 回) の収率で得られた。

実施例 11

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、2.2 g の 1-オクチン (20 mmol) 、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 1 ml の水に溶解させた水溶液を連続して加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 35%

(触媒回転数 3 5 0 0 回) であった。

実施例 1 2 ～ 1 4

濃硫酸の代わりに 0. 5 mmol のトリフルオロメタンスルホン酸 (CF_3COOH) 又は、メタンスルホン酸 (CH_3COOH) 又は、1 2 タングスト (VI) リン酸・水和物 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を使用した他は実施例 1 1 と同様にして反応を行った。2-オクタノンの収率及びその触媒回転数を表 2 にまとめた。

表 2

実施例	酸の種類	2-オクタノン 収率 (%)	触媒回転数 (回)
1 2	CF_3COOH	9 9	9 9 0 0
1 3	CH_3COOH	7 7	7 7 0 0
1 4	$\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	8 0	8 0 0 0

実施例 1 5

0. 0 0 1 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0. 0 0 2 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0. 6 2 g のナフィオン-SAC 1 3、0. 1 1 g の 1-オクチン (1 mmol)、0. 5 ml の水を連続して加えた。7 0 °C、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 9 2 % (触媒回転数 4 6 0 回) であった。

実施例 1 6

0. 0 0 1 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0. 0 0 2 mmol) をメタノール 1 0 ml に溶解した溶液に対し、4. 4 g の 1-オクチン (4 0 mmol)、0. 1 g のトリフルオロメタンスルホン酸 (1 mmol) を 2 ml の水に溶解させた水溶液を連続して加えた。7 0 °C、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 7 0 % (触媒回転数 1 4 0 0 0 回) であった。

実施例 1 7

反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った他は実施例 1 1 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 9 9 % (触媒回転数 9 9 0 0 回) の収率で得られた。

実施例 1 8

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液に対し、4.4 g の 1-オクチン (40 mmol)、0.15 g のトリフルオロメタンスルホン酸 (1 mmol) を 2 ml の水に溶解させた水溶液を連続して加え、反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気で行った。70℃、1 時間攪拌後の 2-オクタノンの収率は 70% (触媒回転数 15600 回) であった。

実施例 19

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol)、0.0013 g のトリフェニルホスファイト (0.004 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液を使用し、反応を 70℃、5 時間行った他は実施例 11 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 93% (触媒回転数 9300 回) の収率で得られた。

実施例 20

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol)、0.0026 g のトリメチルホスファイト (0.02 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液を使用し、反応を 70℃、5 時間行った他は実施例 11 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 94% (触媒回転数 9400 回) の収率で得られた。

実施例 21

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol)、0.0025 g のエチルジフェニルホスフィナイト (0.01 mmol) をメタノール 10 ml に溶解した溶液を使用し、反応を 70℃、1 時間行った他は実施例 11 と同様にして反応を行った結果、2-オクタノンが 64% (触媒回転数 6400 回) の収率で得られた。

以上に例示した水和反応条件を、1-オクチン以外の各種原料に適用して反応を行った。以下、基質別に実施例を記述する。

実施例 22

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g のフェニルアセチレン (

1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のアセトフェノンの収率は75% (触媒回転数375回)であった。

実施例 23

濃硫酸の代わりに0.5 mmolのトリフルオロメタンスルホン酸を使用した他は実施例22と同様にして反応を行った結果、アセトフェノンが98% (触媒回転数490回)の収率で得られた。

実施例 24

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)をメタノール10 mlに溶解した溶液に対し、2.1 gのフェニルアセチレン(20 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を1 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のアセトフェノンの収率は14% (触媒回転数1400回)であった。

実施例 25

反応を1気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った他は実施例24と同様にして反応を行った結果、アセトフェノンが33% (触媒回転数3300回)の収率で得られた。

実施例 26

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)をメタノール1 mlに溶解した溶液に対し、0.12 gの4-エチニルトルエン(1 mmol)、0.05 gの濃硫酸(0.5 mmol)を0.5 mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のp-メチルアセトフェノンの収率は45% (触媒回転数225回)であった。

実施例 27

濃硫酸の代わりに0.5 mmolのトリフルオロメタンスルホン酸を使用した他は実施例26と同様にして反応を行った結果、p-メチルアセトフェノンが96% (触媒回転数480回)の収率で得られた。

実施例 28

0.001 gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002 mmol)

をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.13gのo-アニシルアセチレン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後の2'-メトキシアセトフェノンの収率は95% (触媒回転数475回)であった。

実施例29

0.001gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002mmol)をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.13gのm-アニシルアセチレン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のm-メトキシアセトフェノンの収率は24% (触媒回転数120回)であった。

実施例30

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)を使用した他は実施例29と同様にして反応を行った結果、m-メトキシアセトフェノンが77% (触媒回転数77回)の収率で得られた。

実施例31

0.001gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002mmol)をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.13gのp-アニシルアセチレン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のp-メトキシアセトフェノンの収率は93% (触媒回転数465回)であった。

実施例32

0.005gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.01mmol)をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.14gのp-クロロフェニルアセチレン(1mmol)、0.05gの濃硫酸(0.5mmol)を0.5mlの水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のp-クロロアセトフェノンの収率は54% (触媒回転数54回)であった。

実施例33

0.001gのメチル(トリフェニルホスフィン)金(0.002mmol)をメタノール1mlに溶解した溶液に対し、0.14gのo-クロロフェニルア

セチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後のオクロロアセトフェノンの収率は66% (触媒回転数330回) であった。

実施例 34

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g の5-ヘキシニトリル (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1時間攪拌後の5-オキソヘキサニトリルの収率は83% (触媒回転数465回) であった。

実施例 35

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.09 g の1-ヘキシン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。60℃、2時間攪拌後の2-ヘキサノンの収率は99% (触媒回転数495回) であった。

実施例 36

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.09 g の2-ヘキシン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。60℃、5時間攪拌後の2-ヘキサノンの収率は42%、3-ヘキサノンの収率は34% (触媒回転数380回) であった。

実施例 37

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.12 g の4-オクチン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、5時間攪拌後の4-オクタノンの収率は92% (触媒回転数460回) であった。

実施例 38

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol) を

メタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.19 g のジフェニルアセチレン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、5 時間攪拌後の 2-フェニルアセトフェノン (デオキシベンゾイン) の収率は 53% (触媒回転数 53 回) であった。

実施例 39

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.12 g の 1-フェニル-1-プロピン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、5 時間攪拌後、プロピオフェノンが収率 45%、ベンジルメチルケトンが収率 30% で得られた (触媒回転数 75 回)。

実施例 40

0.001 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.002 mmol) を使用した以外は実施例 39 と同様にして反応を行った結果、プロピオフェノンが収率 28%、ベンジルメチルケトンが収率 18% で得られた (触媒回転数 230 回)。

実施例 41

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol)、0.0065 g のトリフェニルホスファイト (0.02 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g の 5-クロロ-1-ペンチン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。反応を 70℃、4 時間攪拌後の 5-クロロ-2-ペンタノンの収率は 23% (触媒回転数 23 回) であった。

実施例 42

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.11 g の 5-クロロ-1-ペンチン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加え、反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った。70℃、4 時間攪拌後の 5-クロロ-2-ペンタノンの収率は 72% (触媒回転数 72 回) であった。

実施例 4 3

0.005 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.01 mmol) をメタノール 1 ml に溶解した溶液に対し、0.10 g の 5-ヘキシノー 1-オール (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加え、反応を 1 気圧の一酸化炭素ガス雰囲気下で行った。70℃、3 時間攪拌後の 6-ヒドロキシ-2-ヘキサノンの収率は 33% (触媒回転数 33 回) であった。

実施例 4 4

0.01 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.02 mmol) をメタノール 2 ml に溶解した溶液に対し、0.18 g の 2-メチルー 3-ブチノー 2-オール (2 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2 時間攪拌後、3-ヒドロキシ-3-メチルー 2-ブタノンが収率 44%、3-メチルー 2-ブテナールが収率 20% で得られた (触媒回転数 64 回)。

実施例 4 5

0.01 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.02 mmol) をメタノール 2 ml に溶解した溶液に対し、0.26 g の 1-エチニルー 1-シクロヘキサノール (2 mmol)、0.30 g の 12 タングスト (VI) リン酸・水和物 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (0.1 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2 時間攪拌後、1-アセチルー 1-シクロヘキサノールが収率 45%、シクロヘキシリデンアセトアルデヒドが収率 17% で得られた (触媒回転数 62 回)。

実施例 4 6

0.0024 g のメチル (トリフェニルホスフィン) 金 (0.005 mmol) をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の 1,4-ジエチニルベンゼン (1 mmol)、0.05 g の濃硫酸 (0.5 mmol) を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2 時間攪拌後、4-エチニルアセトフェノンが収率 65%、1,4-ジアセチルベンゼンが収率 18% で得られた (触媒回転数 202 回)。

実施例 47

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）をメタノール 3 ml に溶解した溶液に対し、0.13 g の 1, 8-ノナジイン（1 mmol）、0.05 g の濃硫酸（0.5 mmol）を 0.5 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、2 時間攪拌後、2, 8-ノナンジオンが収率 99% で得られた（触媒回転数 990 回）。

実施例 48

0.001 g のメチル（トリフェニルホスフィン）金（0.002 mmol）をメタノール 0.6 ml に溶解した溶液に対し、0.023 g の 2-エチニルチオフェン（0.2 mmol）、0.01 g の濃硫酸（0.1 mmol）を 0.1 ml の水に溶解させた水溶液を加えた。70℃、1 時間攪拌後の 2-アセチルチオフェンの収率は 92%（触媒回転数 92 回）であった。

産業上の利用可能性

本発明により、工業的利用価値が高く、医薬・農薬などファインケミカルズとしても極めて有用なカルボニル化合物類を効率よく製造することができる。本発明においては反応が従来法に比べはるかに効率良く進行するので、本発明の方法は、経済性において非常にすぐれた方法である。従って、本発明の工業的意義は多大である。

請 求 の 範 囲

1. 有機溶媒中において、有機金錯体化合物からなる金触媒及び酸の存在下、アルキン化合物に水を反応させることを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

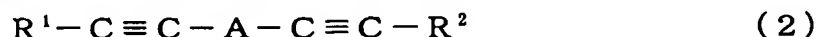
2. 該アルキン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す)

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のカルボニル化合物の製造方法。

3. 該アルキン化合物が、下記一般式 (2)



(式中、Aは2価有機基を示し、 R^1 及び R^2 は水素原子、有機基、有機オキシ基、有機オキシカルボニル基、有機カルボニル基、有機カルボニルオキシ基、有機チオ基、シリル基、有機基置換シリル基又はカルボキシル基を示す)

で表されるアルキン化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のカルボニル化合物の製造方法。

4. 該金触媒が、下記一般式 (3)



(式中 R^3 、 R^4 及び R^5 は、有機基又は有機オキシ基を示し、 R^6 は有機基を示す)

で表されるホスフィン金錯体化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の方法。

5. 該有機溶媒がアルコールからなることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の方法。

6. 該反応を配位性添加剤の存在下で行うことを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の方法。

7. 該配位性添加剤が、一酸化炭素であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 該配位性添加剤が、ホスファイト、ホスホナイト又はホスフィナイトであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C45/26 // B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07B41/06, C07C45/26, C07C47/00-49/92, B01J31/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/21648 A1 (BASF AG), 19 June, 1997 (19.06.97), Claims; examples; page 8, lines 23 to 27 & EP 873289 A1 & DE 19546610 A1 & US 6037482 A & JP 2000-502077 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2003 (13.05.03)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2003 (27.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C45/26 // B01J31/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07B41/06, C07C45/26, C07C47/00-49/92,
B01J31/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 97/21648 A1 (BASF AKTIENGES LLSCHAFT) 1997. 06. 19, 特許請求の範囲, 実施 例, 第8頁第23~27行&EP 873289 A1&DE 1 9546610 A1&US 6037482 A&JP 200 0-502077 A	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 03

国際調査報告の発送日

27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子



4H

9356

電話番号 03-3581-1101 内線 3443